⑩日本団特許庁(JP)

10 特許出願公表

四公表特許公報(A)

 $\Psi 3 - 505843$

❷公表 平成3年(1991)12月19日

(1)	int.	C1.	维別記号			
Ā	23	Ĺ	20/26 3/3436 53/14			

已号		厅内整理番号
	A	2104-4G
	_	6977 – 4B

審 査 請 求 未請求 子備審查請求 有

部門(区分) 2(1)

(全 5 頁)

会発明の名称 酸素を捕捉するためのポリマー組成物

> の特 Ⅲ 平1-507935 **经**型出 取 平1(1989)7月6日

❷翻訳文提出日 平3(1991)1月11日 **舜国際出願 PCT/SE89/00387 愈国際公開番号 WO90/00578** ●国際公開日 平2(1990)1月25日

優先権主張

伊 明 者 フランドセン、エリツク デンマーク国、デーカー-5260・オーデンセ・エス、シブヘイエウ

エイ・130

アー/エス・ハウストルツブ・ **砂**出 **夏**人

デンマーク国、デーカー-5550・ランゲスコフ、ポスト・ポツク

ス・24 (番地なし)

プラスティーク 弁理士 川口 裁維 外4名 13代 理 人

AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特 の指定 国 許), CB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域 特許),US

最終頁に続く

技术の範囲

- 1) ガスが誰たされた客間を含むシールされた包装客器 中の商品の保存性を増すために酸果を推奨するポリマー組 成物であって、活性成分として分子状態素と結合すること ができる金属化合物を含み、維体を形成する性質を有する 金属イオンと、弦会翼イオンが会異劇体として結合してい るポリマーとから本質的に成る組度物。
- 2) 該金属化合物が、該ポリマーに由来する配位子を有 する金属銀体である、請求項1記載の組成物。
- 3) 益ポリマーが、ポリアミドまたはコポリアミドであ 4、初求項1 記録の組成物。
- 4)該金属イオンが、鉄、コパルト、ニッケル、白金族 金属、パラジウム族金属、併またはマンガンである、背京 項1を数の額成物。
- 5)ポリマーを差流条件の間に揮発性推構組成物中に合 まれる全異化合物によって処理して職業を搭費する能力を 有する活性成分を得ることから減る、シールされた容積に 添加されて独容務中に合まれる商品の保存性を増すのに選 したポリマー製成物を製造する方法。
 - 6)なポリマーが、ポリアミドまたはコポリアミドであ

も、請求項5記載の方法。

- 7)該会異化合物が、鉄、ニッケル、コパルト、網また はマンガンのハロゲン化物である、前求項5記載の方法。
- 8) はポリマーが、粒剤またはペシットとして形成され てる、韓東項与記載の方法。
- 9) 数素を含むガスによって満たされた空間を有するシ ールされた包装容器中に含まれる商品の保存性を増す方法 であって、活性成分として分子状態素と結合することがで きる金属化合物を含み、そして婦体を形成する性質を有す る金属イオンと、味金属イオンが金属媒体として結合して いるポリマーとから本質的に成るポリマー組成権を有効に 機能するように酸空間と組み合わせることから成る方法。
- 10)放板成物を散業返還性の対入材中に入れて該空機 中に導入する、建立項の記載の方法。
- 11) 技会異イオンが、鉄、コパルト、ニッケル、白金 食具、パラジウム食具、鮮またはマンガンである、建虫塩 9記載の方法。

明显多

触者を捕捉するためのポリマー製成物

本元明は、シールされた包装容器中に含まれる商品の保存性(持ちのよさ)を増すのに減点なポリマー組成物、拡組成物を製造する方法、及び該組成物の使用方法に関する。

充填されてシールされた包製品のには、連常数字を含むが、 数字には多く、即ちたして質がある。包装容易が、 数字には多な成分、即ち性性のあるを見から成るからない。 特性を変えてしまう可能性のあるを充ってを含むではことがまたでは、なる。 のような成分を含む製品にで調査をいる場合でする。 物ではからされる程度ができる限り少ないことをできる。 特に、数字にならされる程度ができる限り少ながは要で、よるののでは、 数字には、数字になら、ののでは、ののでは、 のようなには、数字にはは解析の形のでは、 のような場合には、までは、 をは、のような場合には、単すといい。 とがまるには、単すことが表に望ましい。 とができる手段と並た、色盤容易がレールされた後で、 のような手段はまた、色盤容易がレールされた後で、 のような手段はまた、色盤容易がレールされた

ド及びコポリアミドから成り、ここでコポリアミドとはポリアミド及びその他のポリマーのコポリマーから成る。ポリアミドは、芳香族及び動助族でよく、例えばポリール・キシリンン・アジバミドまたはナイロン 6 . 6 でよい。ポリアミドの好ましいグループはMXナイロンである。こと
リアミン及び雑乗の30%未満の量でρーキシリンンジアミン及び雑乗の30%未満の量でρーキシリンンジアミンを含むキシリンンジアミンの食物と、6~10の炭素原子を有するα、α一酸助施ジカルボン酸をから得られる構造単位を少なくと670モル※含むポリマーである。

これらのポリマーの例としては、ホモポリマー例とばポリーmーキシリレンで工できド、ポリーmーキシリレンセバカミド及びポリーmーキシリレンスペラミド、コポリマー所とばmーキシリレン/pーキシリレンアジバミドコポリマー、 mーキシリレン/pーキシリレンピペラミドコポリマー及びmーキシリレン/pーキシリレンアゼラミドコポリマー、並びにこれらのホモポリマーまたはコポリマー成分及び取跡集ジアミン例とばヘキサメチレンジアミにはアミンス(2ーアミノエチル)ペンゼン、芳香集ジカルポンービス(2ーアミノエチル)ペンゼン、芳香集ジカルポン

えば、包装が限かれて再シールされたとき、または包装容 時が数素に対して連通性である材料、例えば、アラステッ クまたは低/板板で製造されている場合、上部空間に入る 数素とも反応する。

本発明の目的は、シールされた包装品の上部空間で有效 に機能するようには空間内に組み込むことができて、その 結果、包装された製品が上部空間中の産業の存在によって 影響されないようにすることができる最成物を提供するこ とである。

本発明の組成物は、該上部空間中に存在する酸素を減少 または排除するのに効果的である。さらに本発明によると、 透過性のカバー、例えばネット、バッグまたは類似物中に 該組成物を入れ。これを放送等器に入れる。単に、本製成 物は、放射記(酸素含有)ガスで満たされた空間、即ち報し て該上部空間中に導入される。

本売明は、ある限の(策に選移会長の)会展館体が、警告 と結合し、そして該空間から分子状職業を排除する能力を 有するという知見、およびポリマーと関連させてこの指ּ基 を利用することに基づくものである。

これらのポリマーは熱可塑性観難、好ましくはポリアを

数例えばテレフタル酸、ラクタム例えばεーカプロラクタム、ωーアミノカルボン酸例えばωーアミノーヘプタン酸 (heptolc scid)及び芳季族アミノカルボン 数例えばp-アミノ安息受験のコポリマーがある。

これらのMXナイロンには、ナイロン6、ナイロン666. ナイロン610及びナイロン11のようなポリマーを配合 して6よい。

以下では本見明をポリアミドに関連して説明するが、本 見明はそれに限定されない。

本発明によるボリマー組成物の効果、即ち酸素を消費するその能力は、"酸素指観剤" 効果または単に"錯視剤" 効果と呼ばれる。この効果を譲収するための必要条件の一つは活性金属器体の生成であると理論付けられる。この延性金属器体は、ボリマーが、金属イオンに配位統合する能力を有する基及び/または原子を含み、かつポリマーの一または複数の順が、これらの基及び/または原子がこの金属イオンに対して正しい位置で存在する立体配底を進減することができる場合にのみ可能である。もう一つの必要条件は、活性金属器体を形成する能力を有する金属イオンが、分子指途中で路体の形成が可能である位置に存在すること

特表平3-505843 (3)

である。金属舞体は、ポリマー中に存在する基及び/また は順子に由来するかまたはそれらから形成される配位子を 有する。

活性金属組体の効果は、配位結合する数素分子が、高度に酸化性のイオン、例えば超酸化物または過酸化物のイオンに振振されるという点で不可速的であると信じられる。 これらの高度に酸化性のイオンは、これらを含む"有種" プラスチック相中でさらに反応する。

上に述べた理論(本発明はこれに拘束されるわけではないが、本発明を説明し得る)に関して、この理論は技術的というよりはむしろ学問的なものであること、そして主要な特徴は、観楽を含む環境が有害である応用において観楽を消費する(循規する)本ポリマー組成物の能力であることを発記することができる。

本発明の好ましい実施整律によれば、ポリアミドまたはコポリアミドは、以下の金属イオン:コバルト、ニャケル、供、パラジウム協金属、即ちルテニウム、ロジウム、パラジウム:白金族金属、即ちオスミウム、イリジウム、白金:調またはマンガンの少なくとも一つと一緒に使用される。これらの中では、依及びコバルトが好ましく、コバルトが

本発明による方法を実施する際の貨売性容線級(物は、 単一の溶集または溶集減合物(それらのすべてが提売性で ある必要はない)でよい。

好ましい実施想像によれば、蒋潔はエタノール、好まし くは96%エクノールである。

野ましくは粒状化またはペレット化されているポリマーを、復発性組成物中に溶解されたまたはスラリー状態で懸 湯された金属化合物と共に、本組成物の活性な酸素情要(指 促)成分を生成させるのに十分な時間。 選携させる。 選抜 が行われる時間は、各々の場合に当業者によって容易に決 定され、本売明にとって臨界的な意味はない。

本発明のなおもう一つの好ましい実施態機によれば、金 悪化合物は、上で無路した金属、殊に鉄、コバルト及びニッ ナルの塩、好ましくはハロゲン化物、特に塩化物から成る。 これらの金属、即ち鉄、コバルト及びニッケル、バラジウ ム族金属及び白金級金属は、周別表中の周期1、2及び3 に属する面移金属と呼ばれる、適切な塩の溶解度に対して比 例的に減少するという点で将ば組成物中での溶解度に依存 する。金属化合物のアニオンは、無機、例よば塩化物でも もっとも好ましい。

本発明の組成物中には、常用され、しかも実質的に捕捉 効果に影響しない二次的な成分が存在することができる。 このような成分の例は、乾燥剤、罹焦防止剤(coti-olgging agent)、染料、物収剤、充填剤などである。

本発明のもう一つの舒ましい実施基準によれば、本組成物は、粒子、例えば顕教及びペレットの形で存在する。通常は建または小さな円在としてのペレットが、主にそれらの安定性(derability)のためにもっとも舒ましい。

粒子のサイズは最終的ではないが、効果的な結果を得るためには0.001~0.05 cm*の範囲が好ましい。 上部立間の容積に対する粒子の最は、酸素による劣化に対する商品の感受性の関致であり、一般に、上部立間中に存在する粒子の容積は、本版成物を除いた上部立間容積の1~50パーセントであるべきである。

本発明の別の目的は、本ポリマー拡展物を製造する方法 を提供することである。

本発明の方法は、舒ましくは粒子の形のポリマーを、存 発性溶媒組成物中に溶解したまたはスラリー状態の金属化 合物によって基理することから成る。

または有機、例えば酢酸若しくはステアリン酸でもよい。 実施例及び本売明による組成物の酸素雑促剤効果を示す ために行われた実験に関して、以下に本売明をさらに詳細 に説明する。

实施所1

ペレットの形の500gのナイロン 8.8 (*81tranid*、BASF)を、
0.24g/elの機度の復化コバルト (CeCia・88s 0)の580elのエ
ケノール性水溶液と共に約24時間道流した。述べた時間の 間の道流の使で、ペレットを乾燥したところ、コバルトが
7000ppm (平均値)の量で存在することが判明した。

来放例 2

支援例1の方法を繰り返したが、ポリーホーキシリレンーアジバミド("MXD6"という名前で日本の三妻瓦斯化学株式会社によって製造・販売されているポリマー)をナイロン6、6の代わりに使用した。得られた乾燥ペレットのコバルト会量は4500pps(平均仮)に達した。存証中の塩化コバルトの過度及び育瓶の量とポリアミドの量との間の割合を増加させることにより、15、000gpsのコバルト会量を有するナイロン6、6のペレットを実施例1に従って、そして8000ppsのコバルト会量を有するポリーホーキ

特表平3-505843 (4)

シリレンーアジバミドのペレットを実施例2に従って製造 した。実施例1及び2による配価されたペレットを独立し たところ、ポリマーは金属イオンによって飽和されていな かった。

実施例3

0.2(g/alの議定の金属化合物溶液(それぞれ塩化鉄及び塩化ニッケル)を用いて実施例2の方法を繰り返した。ポリマーは"MXD6"であった。ポリアミドの量に対して溶液の量を変えることによって、限々の金属合量を有するペレットを製造した。

XXX4

実施例1の方法を繰り返したが、パラジウム族並びに自 金族に属する金属即ちそれぞれルテニウム、ロジウム及び パラジウム並びにオスミウム、イリジウム及び自食の種々 の塩を使用した。

本央明による根底物を含む密封シールされたカンの中の臓 異さ量を測定する異性

実施例1に従って製造された7000ppaのコバルトを含む ナイロン6.6から成るペレット及び実施例2に従って製

進された4500ppmのコバルトを含むポリーm~キシリレン

とによって、そして本ポリマー銀度物と上部空間との接触 表面を増加させることによって増加させることができる。 ーアジバミドから成るペレットを、二貫器目の金属の要によってシールされた金属のカン中に詰めた(40g/5gulカン)、ペレットのサイズは0.01~0.02cm*でありそして上部空間の容積は32~35cm*であった。 酸素含量のガスクロマトグラフの割足のためのサンアルは、充壌の電鉄、2週間後氏び4週間後に上部空間から取った(1カンあたり1サンプル)、結果を表1に示す。

ポリマー	金属語体	被亲合亚%									
		充填直接		2運間後		4選問後					
ポリ・ローキシリレン・	c.	20.4	20.4	30.2	10.Z	4.8	2.5				
アジバミド											
ナイロン8.8	Ce	18.5	19.	5.8	3.4	0.3	0.				

使来品であり、したがって本売明の範囲外である孩子状ポリマー (職権、ペレット)が充領されたカンから取った 対応サンプルは、上部空南中の政策合意に関して何ら変化を示さなかった。本売明によって得られる効果(表1から明らか)は、ポリマー中の金属イオン議席を増加させるこ

To make pr 1 型膜质差锥物 I, SAARSHE FROM OF SHEETEY MATTER IN SHOULD SHEET C 08 L 77/00, C 08 K 3/10, 8 45 8 55/19 A 23 L; B 65 B; B 65 D; C D8 K; C D8 L TO OCCUPANT TO DE DESCRIPTION OF DC. B2, 1 933 997 (ALLIED CHEMICAL CORP.)

26 february 1970

4 FR, 2013556

52, 318326 51, 33228

CB, A.) A49 396 (RHDME-PDULENC SHOUSTA1CS)

6 April 1977

6 E. 818561

M. 7401315

FR. 2100782

DC. 2685796

LU, 74366

CH, 579286
A1, 310786

31, 310786

31, 7801643 1,3,4 Chemical Abstracts, Vol 91, (1979) abstract No 58055s, Jun.Kokei Tokkyo Koho 79 38,287 1.2.4.5 . US, A. 4 304 466 (CISHUN TSUCHIDA ET AL) TETTETTETT and management of princip processories. We construct the for all process which the get until the end management that the published in the principle of that the processories that the think the processories and the processories of the published on any others that international A general property and a property or topological and the property of the prope 1949 - On 11 1787-09-08 Frank Mileson Swedish Patent Office

-- PET/SEEF/003E7 9-12 O DES MES (AMERICAN CAN COMPANY) 7-11 20 July 1985

4 384 972 (MACNIRO NAKAMURA CT AL)

10 87 10003

FR 237948

FL 237948

CL 2927247

JP 34000740

CL 1093870

AU 511160

SC 707013

FF 34020148

JP 34020148

JP 34020148

JP 34020148

第1頁の統合 識別配号 庁内整理番号 Dint. Cl. *

デンマーク国、デーカーー5466・アスペルツブ、ストランドギデ 伊発明 潜 マゾーネ, ロランド ン・27 デンマーク国、デーカー-5000・オデンセ・セー、ナエスピペイ・ 勿出 題 人 アー/エス・ペー・エル・エ

ム・ハウストルツブ・ホウルデ イング

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第2部門第1区分

[発行日] 平成8年(1996) 10月8日

【公表番号】特表平3-505843

[公表日] 平成3年(1991) 12月19日

【年通号数】

[出願番号] 特願平1-507935

【国際特許分類第6版】

801J 20/26

A23L 3/3436

BO1D 53/14

B65D 65/40

CO8L 3/10 KKQ

77/00 LOY

[FI]

BO1J 20/26 A 9538-4D

7432-4B A23L 3/3436

B 9538-4D BO1D 53/14

G 0333-3E B65D 65/40

C08L 3/10 KKQ 9362-43

> 77/00 LQY 9286-43

手 続 補 正 魯

平成8年5月13日

随

特胜作员官 罚 用 伤 " 展

44.1.1年特济超频607935号 1. 事件の表示

2. 発明の名称 職権を納捉するためのポリマー組成物

3. 補正をする者

人配山北岭 事件との関係

アーノエス・ハウストルツア・プラスティーク 名 献

(ほか(名)

4.代 別 人 東京得系接区新電1丁目1番16号 山田ビル

(郵便通号 160) 報語 (03) 3354-8623 (6200) 并理士 川 山 姓 統 (12 to 4 th)

5. 特任命节の出付 月 発

6、確正により増加する副求項の数 ねし

7. 被正の対象 選択の経解及び明朝書

8、補正の内容

(1) 協求の範囲を別紙の辿り補正する。

៨米の範囲

- (1) 数素を含むガスが満たされた空間を有するシールされた包装容器中に含 まれる商品の保存性を、分子状験策と結合することができる会域化合物を輸記室 間と機能的に組み合わせて前配空間中に存在する分子状酸素を指提することによ り切す方法であって、京記化合物が錯体を形成する性質を有する金属イオンと誰 金属イオンが金属製体として結合しているポリアミド点をはコポリアミドとから 本質的に成り、前記金属館体が前記金銭イオンと、前記ポリマーに由来する基及 びノまたは原下とにより形成されていることを特徴とする方法。
- (2) 金属が鉄、コパルト、ニッケル、白金族金属、パラジウム版金属、銅ま たはマンガンである遊水頂1に配取の方法。
- (3) 金属鉛体を酸素函数性の対人制中に入れて放起空間中に等入する請求項 1に記載の方法。
- (4) 全属提供が粒用またはペレットとして形成されている頑求項1に記載の 灯灶.